

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 11-327210
(43)Date of publication of application : 26.11.1999

(51)Int.Cl. G03G 9/087

(21)Application number : 10-156665 (71)Applicant : SANYO CHEM IND LTD
(22)Date of filing : 20.05.1998 (72)Inventor : ARANAE TAKASHI

(54) ELECTROPHOTOGRAPHIC TONER BINDER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To obtain an electrophotographic toner binder giving a toner having good heat-resistant preservability and image characteristics, ensuring a high hot-offsetting occurrence temp. and excellent in low temp. fixability.

SOLUTION: The toner binder consists substantially of an uncrosslinked (co)polymer and a crosslinked (co) polymer and contains a THF-soluble component. In the mol.wt. distribution diagram of the THF-soluble component obtd. by GPC measurement, the THF-soluble component has at least one peak in a mol.wt. region of <30,000, at least one peak in a mol.wt. region of $\geq 100,000$ and the min. point in the mol.wt. region of 20,000 to <200,000. A lower mol.wt. region than the min. point in the mol.wt. distribution diagram accounts for $\geq 60\%$ by area of the entire mol.wt. region and the amt. of the THF-soluble component is 5-45 wt.%.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] In a molecular-weight-distribution figure from which it consists of the following (**) polymer (A) and the following (**) polymer (B), and THF extractives are obtained by GPC measurement. It has at least one peak, respectively to a with a molecular weight of less than 30,000 field and a with a molecular weights of 100,000 or more field, A toner binder for electro photography whose area ratio % [as opposed to the whole molecular weight of a low-molecular-weight field from a minimum point] it has a minimum point to 20,000 or more molecular weights and less than 200,000 field, and is not less than 60% in a molecular-weight-distribution figure and whose THF insoluble matter is 5 to 45 % of the weight.

(A); it is a polymer not constructing a bridge (**) to a real target whose weight average molecular weight a styrene system monomer or a styrene system monomer, and an acrylic system monomer (meta) are made into an indispensable constitutional unit, and is 3000-40000.

(B); A styrene system monomer, a cross-linking monomer or a styrene system monomer, an acrylic system monomer, and a cross-linking monomer are made into an indispensable constitutional unit, A bridge construction (**) polymer which has at least one peak to a with a molecular weights of 100,000 or more field in a molecular-weight-distribution figure which THF insoluble matter is 30 to 90 % of the weight, and is acquired by GPC measurement of THF extractives.

[Claim 2] The toner binder according to claim 1 which THF insoluble matter of (B) is distributing uniformly in a toner binder.

[Claim 3] The toner binder according to claim 1 or 2 whose content of (B) is 5 to 50 % of the weight.

[Claim 4] Claims 1-3 which are the polymers (**) in which (B) polymerized using a polyfunctional initiator are the toner binders of a statement either.

[Claim 5] Claims 1-4 which are the polymers (**) obtained by suspension polymerization are [(B)] the toner binders of a statement either.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPI are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention] This invention relates to the toner binder for electro photography.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since the toner transferred on paper etc. in the process for electro photography by the dry type toner of a granular material is established, Contact heating mold fixing assembly (the method (for example, JP,4-70688,A and JP,4-12558,A) of passing a film or a belt between the method and heating body which use a heat roll, paper, etc. is adopted widely.) It is desirable for the temperature (it omits the following HOT) which it is desirable for fixing lower limit temperature (it abbreviates to MFT below) to be low (low temperature fixability), and the hot offset to the heat roll surface, a film, or a belt generates in this method to be high (hot offset-proof nature). Within the machinery of an electrophotography process, since heat occurs from a fixing assembly etc., heat-resistant preservability must also be fulfilled so that a toner may condense with heat and mobility may not get worse.

[0003] Conventionally, as a binder component of this dry type toner, generally polystyrene resin, a styrene acrylic copolymer, polyester resin, an epoxy resin, etc. are used, and especially Performances, such as grindability and electrostatic property, Polystyrene system resin and styrene acrylic resin are widely used from a point of cost. In order to satisfy low temperature fixability and hot offset-proof nature, many methods of improving by making molecular weight distribution of resin large are proposed. As a method of extending molecular weight distribution, in vinyl system resin. In the method (JP,61-215558,A, JP,63-44665,A, JP,63-223014,A, JP,4-202307,A) of using a vinyl system cross linking agent, and molecular weight distribution, The method of using for a polymers portion and a low molecule portion the binder (JP,63-32180,B, JP,63-32382,B) which has two peaks, etc. are advocated. Vinyl system bridge construction resin, polyester resin, composite (JP,2-167563,A), etc. are advocated.

[0004]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, with the binder which only contains the structure of cross linkage, and the binder which only consists of an amount object of polymers, and a low molecular weight body, as mentioned above. Since molecule cutting of a bridge construction portion and the polymers portion is carried out violently and the melting elasticity of a toner becomes low easily by kneading of a toner chemically-modified degree, in order to maintain hot offset-proof nature, Many bridge construction ingredients and amount body constituents of polymers will be used, the melt viscosity of resin goes up, and the low temperature fixability of a toner becomes insufficient. By a Prior art, it is hard to say that it can fully respond to the trend which searches for low temperature fixability more and the trend by the miniaturization of a printer which asks for heat-resistant preservability and hot offset-proof nature more by improvement in the speed of a copy machine in recent years or a facsimile as mentioned above. This invention solves the above-mentioned problem. When the purpose is toner-ized, there is no problem in heat-resistant preservability and a picture characteristic, its hot offset generating temperature is higher than before, and it is obtaining the toner binder which is excellent in low temperature fixability.

[0005]

[Means for Solving the Problem] When they toner-ized, there is no problem in heat-resistant preservability and a picture characteristic, this invention persons had a high hot offset generating temperature, and as a result of inquiring wholeheartedly for the purpose of obtaining a toner binder which is excellent in low temperature fixability, they reached this invention. Namely, in a molecular-weight-distribution figure from which this invention consists of the following (**) polymer (A) and the following (**) polymer (B), and THF extractives are obtained by GPC measurement, It has at least one peak, respectively to a with a molecular weight of less than 30,000 field and a with a molecular weights of 100,000 or more field, It has a minimum point to 20,000 or more molecular

weights and less than 200,000 field, area ratio % [as opposed to the whole molecular weight of a low-molecular-weight field from a minimum point] is not less than 60% in a molecular-weight-distribution figure, and THF insoluble matter is a toner binder for electro photography which is 5 to 45 % of the weight.

(A); it is a polymer not constructing a bridge (**) to a real target whose weight average molecular weight a styrene system monomer or a styrene system monomer, and an acrylic system monomer (meta) are made into an indispensable constitutional unit, and is 3000-40000.

(B); A styrene system monomer, a cross-linking monomer or a styrene system monomer, an acrylic system monomer, and a cross-linking monomer are made into an indispensable constitutional unit, A bridge construction (**) polymer which has at least one peak to a with a molecular weights of 100,000 or more field in a molecular-weight-distribution figure which THF insoluble matter is 30 to 90 % of the weight, and is acquired by GPC measurement of THF extractives.

[0006]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, this invention is explained in full detail. In the polymer (A) not constructing a bridge (**) the styrene system monomer used for this invention or a styrene system monomer, and an acrylic system monomer (meta) on the real target which considers it as an indispensable constitutional unit, As a styrene system monomer, styrene, alpha-methylstyrene, p-methoxy styrene, p-hydroxystyrene, p-acetoxystyrene, etc. are raised. (Meta) As an acrylic system monomer, butyl acrylate (meta), (Meta) 2-ethylhexyl acrylate, acrylic acid (meta) lauryl, (Meta) Carbon numbers of an alkyl group, such as acrylic acid stearyl, hydroxyl content (meta) acrylate; dimethylaminoethyl (meta) acrylate, such as alkyl (meta) acrylate; hydroxyethyl (meta) acrylate of 1-18, Amino group content (meta) acrylate, such as diethylaminoethyl (meta) acrylate; (meta) unsaturated carboxylic acid, such as monoester of acrylic acid, a maleic anhydride, itaconic acid anhydride, and a maleic anhydride, or the anhydride of those is mentioned. Copolymerization of the vinyl system monomer of others other than these styrene system monomers and an acrylic system monomer may be carried out. As other vinyl system monomers, aliphatic hydrocarbon system vinyl; (meta) acrylonitrile, such as vinyl ether; alpha olefins, such as vinyl ester; vinylethyl ether, such as vinyl acetate, and isoprene, etc. are raised. In order to raise a molecular weight, a small amount of polyfunctional monomer which has at least two polymerization nature double bonds may be added, but it is necessary to be a grade which does not generate THF insoluble matter.

(**) That in which un-constructing a bridge does not contain THF insoluble matter is said substantially [polymer / (A)]. as a polyfunctional monomer -- JI or a polyvinyl compound -- {-- for example, divinylbenzene. Ethylene glycol di(metha)acrylate, propyleneglycol di(meth) acrylate, Divinyl compounds, such as 1,6-hexanediol di(metha)acrylate and divinyltoluene, Bisphenol A, neopentyl glycol, trimethylolpropane, There is polyfunctional acrylate which are obtained at a reaction with acrylic acid (meta)} about some (the number of addition mols: 2-10) which added alkylene oxide (carbon numbers 2-3) to multivalent (divalent - 8 values) alcohols, such as pentaerythritol and dipentaerythritol. (**) the contents of the styrene system monomer as a constitutional unit in a polymer (A), an acrylic system monomer (meta-), other vinyl system monomers, and polyfunctional monomer are 60 to 100 % of the weight of each, 0 to 40 % of the weight, 0 to 20 % of the weight, and 0 to 0.01 % of the weight.

[0007]As a polymerization method which manufactures (A), arbitrary methods, such as solution polymerization, mass polymerization, and suspension polymerization, can be chosen. Especially as a polymerization initiator, although not limited, for example Azobisisobutyronitrile, Azo initiators, such as azobisiso valeronitrile; Benzoyl peroxide, Peroxide system initiator;2,2-bis(4,4-di-t-butylperoxycyclohexyl)propane, such as di-t-butyl peroxide, lauroyl peroxide, and dicumyl peroxide, The 1,1-screws (tert-butyl peroxide) 3 and 3, 5-trimethylcyclohexane, The polyfunctional polymerization initiator which has two or more peroxide groups in 1 intramoleculars, such as di-tert-butyl peroxide hexahydro terephthalate; Diaryl peroxy dicarbonate, The polyfunctional polymerization initiator etc. which have one or more peroxide groups and one or more polymerization nature unsaturation groups are mentioned to 1 intramoleculars, such as t-butyl PAOKI sialyl carbonate. Azobisisobutyronitrile, benzoyl peroxide, di-t-butyl peroxide, and dicumyl peroxide are [among these] preferred.

[0008]Especially as a solvent in the case of obtaining (A) by solution polymerization, although not limited, ester solvents, such as aromatic solvents, such as toluene, xylene, and ethylbenzene, ethyl acetate, and butyl acetate, dimethylformamide, dimethyl sulfoxide, methyl ethyl ketone, etc. are mentioned. Preferably, they are dimethylformamide, xylene, and toluene.

[0009]When obtaining (A) by suspension polymerization, it can polymerize underwater using organic system dispersing agents, such as mineral salt system dispersing agents, such as calcium carbonate and calcium phosphate, polyvinyl alcohol, and methylation cellulose. 50-160 ** of polymerization temperature is usually 60-140 ** preferably. As for the atmosphere under polymerization, it is preferred to carry out under existence of inactive gas like nitrogen.

[0010]the weight average molecular weight of (A) is 3000-40000 -- desirable -- 4000-35000 -- it is 4500-30000

still more preferably. If weight average molecular weight is smaller than 3000, preservability when a toner is used will get worse. If weight average molecular weight exceeds 40000, MFT when a toner is used will become high. From the viewpoint of MFT when heat-resistant preservability and a toner when the toner was used are used, the glass transition point (Tg) of (A) is usually 40–100 **, and is 50–80 ** preferably. As for the content of (A) in a binder, the melt viscosity at the time of fixing when a toner is used, and the viewpoint of MFT to 40 to 95 % of the weight is preferred. It is 60 to 90 % of the weight preferably.

[0011]As for a styrene system monomer and an acrylic system monomer, the monomer of said statement, etc. are mentioned in the bridge construction (**) polymer (B) which makes the styrene system monomer used for this invention, a cross-linking monomer or a styrene system monomer, an acrylic system monomer, and a cross-linking monomer an indispensable constitutional unit. About a cross-linking monomer, the polyfunctional monomer etc. which have at least two polymerization nature double bonds of said statement are mentioned. (**) the content of the styrene system monomer as a constitutional unit in a polymer (B) and an acrylic system monomer (meta-) is each 40 – 100wt%, and 0 – 40wt%, and the quantity of a cross-linking monomer is 0.001 – 0.2-mol % to the monomer which polymerizes (B).

[0012]The THF insoluble matter of (B) is 30 to 90 % of the weight. It is 45 to 80 % of the weight still more preferably 40 to 85% of the weight preferably. When THF insoluble matter was smaller than 30 % of the weight and a toner is used, HOT falls. When larger than 90 % of the weight and a toner is used, picture nature falls, and HOT also falls.

[0013]In the molecular-weight-distribution figure acquired by GPC measurement, the THF extractives of (B) have a peak to a with a molecular weights of 100,000 or more field. It is 200,000 or more still more preferably 150,000 or more preferably. If the molecular weight of a peak position is smaller than 100,000, when a toner is used, HOT will fall. That is, it is thought that that the molecular weight of the THF extractives of (B) is large originates in the molecular weight of the main chain of a bridge construction portion being large. Since the molecular weight of the main chain of this bridge construction portion is large, it is thought that molecule cutting of a bridge construction portion is controlled by kneading at the time of toner-izing, the melting elasticity of a toner becomes remarkably large, and HOT of a toner becomes high.

[0014]That is, although molecule cutting of the bridge construction portion of (B) of this invention is carried out to the grade uniformly mixed in a toner by kneading at the time of toner-izing, since the molecular weight of the main chain of a bridge construction portion is large, the molecular weight fall more than needed does not take place easily, the melting elasticity of a toner can maintain it highly, and HOT becomes high.

[0015]As for Tg of (B), 40–100 ** is usually preferred from heat-resistant preservability when a toner is used, and a viewpoint of MFT. It is 45–90 ** preferably. As a polymerization method which manufactures (B), arbitrary methods, such as solution polymerization, mass polymerization, and suspension polymerization, can be chosen. These desirable are suspension polymerization from the point of being easy to enlarge a molecular weight, the point that a grinding process can be skipped, etc. When polymerizing (B) in suspension polymerization, it can polymerize by the method of the suspension polymerization said statement.

[0016]Especially as a polymerization initiator, although not limited, the polymerization initiator of said statement is mentioned. These desirable are polyfunctional polymerization initiators. If a polyfunctional polymerization initiator is used, the molecular weight of the main chain of a bridge construction portion will become large easily, and the molecular weight of THF extractives will also become large easily.

[0017]In the toner binder of this invention, the content of (A) is usually 50 to 80 % of the weight preferably 40 to 85% of the weight. The content of (B) is usually 10 to 40 % of the weight preferably five to 50% of the weight. If HOT when the content of (B) makes it TONA in less than 5 % of the weight becomes low and exceeds 50 % of the weight, MFT when a toner is used will become high.

[0018]In the toner binder of this invention, if needed, a styrene system monomer or a styrene system monomer, and an acrylic system monomer (meta) can be made into an indispensable constitutional unit, and weight average molecular weight can also add the polymer (C) not constructing a bridge (**) to the real target which are 200,000–2 million. As for a styrene system monomer and an acrylic system monomer, the monomer of said statement, etc. are mentioned in (C). In order to raise a molecular weight, polyfunctional monomer may be added, but it is necessary to be a grade which does not generate THF insoluble matter. (**) That in which un-constructing a bridge does not contain THF insoluble matter is said substantially [polymer / (C)]. As polyfunctional monomer, the polyfunctional monomer etc. which have at least two polymerization nature double bonds of said statement are mentioned. (**) the contents of the styrene system monomer as a constitutional unit in a polymer (C) and an acrylic system monomer (meta-) are 40 to 100 % of the weight of each, and 0 to 40 % of the weight, and the quantity of polyfunctional monomer is less than 0.001 mol % to the monomer which polymerizes (C). As for Tg of (C), 40–100 ** is usually preferred from heat-resistant preservability when a toner is used, and a viewpoint of MFT. It is 45–90 ** preferably. As a polymerization method which manufactures (C),

arbitrary methods, such as solution polymerization, mass polymerization, and suspension polymerization, can be chosen. These desirable are suspension polymerization from the point of being easy to enlarge a molecular weight, the point that a grinding process can be skipped, etc. When polymerizing (C) in suspension polymerization, it can polymerize by the method of the suspension polymerization said statement. Especially as a polymerization initiator, although not limited, the polymerization initiator of said statement is mentioned. These desirable are polyfunctional polymerization initiators. The content of (C) is usually 0 to 30 % of the weight preferably zero to 40% of the weight.

[0019]In the molecular-weight-distribution figure acquired on GPC, the toner binder of this invention has at least one peak, respectively to a with a molecular weight of less than 30,000 field and a with a molecular weights of 100,000 or more field. Preferably, it has a peak to less than 25,000 field and 150,000 or more fields. It has a peak to less than 20,000 field and 200,000 or more fields preferably. If a peak does not exist in a with a molecular weight of less than 30,000 field, the melt viscosity of a toner when a toner is used will become high, and MFT will become high. If a peak does not exist in 100,000 or more fields, the melting elasticity of a toner when a toner is used will become low, and HOT will become low. In the molecular-weight-distribution figure acquired on GPC, the toner binder of this invention has a minimum point to 20,000 or more molecular weights and less than 200,000 field, and area ratio % [as opposed to the whole molecular weight of a low-molecular-weight field from a minimum point] is not less than 60%. It is not less than 65% preferably, and is not less than 70% still more preferably. The melt viscosity of a toner when it uses at a toner that area ratio % of a low-molecular-weight field is less than 60% becomes high, and MFT becomes high. The THF insoluble matter of the toner binder of this invention is 5 to 45 % of the weight. It is 9 to 35 % of the weight still more preferably seven to 40% of the weight preferably. The melting elasticity of a toner when it uses at a toner that THF insoluble matter is less than 5 % of the weight becomes low, and HOT of a toner becomes low. If THF insoluble matter exceeds 45 % of the weight, the melt viscosity of a toner when a toner is used will become high, and MFT will fall. As for Tg of the toner binder of this invention, heat-resistant preservability when a toner is used, and the viewpoint of MFT to 40-100 ** is preferred. It is 50-80 ** preferably.

[0020]As for the THF insoluble matter of (B), usually distributing uniformly in a binder is preferred. That is, it is preferred to add a bridge construction (**) polymer to the polymer not constructing a bridge (**), and to distribute the whole binder rather than constructing a bridge uniformly. If a bridge is uniformly constructed in the whole binder, manufacture may become difficult or a bridge construction portion may be cut at the time of manufacture. By throwing in bridge construction resin (B) in the solution states of (A), or a molten state, uniformly, (B) can swell in a binder and can distribute (B) in a binder. It may become uneven although there is also the method of blending (B) with (A) with a granular material. As a concrete method, the method of carrying out desolvantization, the method of carrying out desolvantization after mixing the slurry liquid which distributed (B) in the solution of (A), the method of mixing the granular material of (B) under the molten state of (A), and carrying out a melting blend, etc. are mentioned after mixing the granular material of (B) in the solution of (A). It is still more desirable, when carrying out a melting blend and it mixes by a kneader etc. As for the mean particle diameter of (B), when mixing (B), 10-1000 micrometers is usually preferred. It is 50-500 micrometers preferably. Measurement of mean particle diameter is performed by observation by an optical microscope.

[0021]The low-molecular-weight polyolefines (polyethylene, polypropylene, etc.) added in order to raise hot offset-proof nature at the time of manufacture of a toner may be beforehand added to the toner binder of this invention. By adding beforehand in a toner binder, low-molecular-weight polyolefine distributes in a toner to homogeneity more, and the heat-resistant preservability of a toner improves. The addition of low-molecular-weight polyolefine is usually 0.1 to 10 % of the weight to the whole toner binder. It is 1 to 6 % of the weight still more preferably 0.5 to 8% of the weight preferably. How to add when blending (B) with **; (A) as the method of addition, ** How to add a low-molecular-weight olefin and polymerize (A) under existence when polymerizing; (A), ** How to add a low-molecular-weight olefin and polymerize (B) under existence when polymerizing; (B), **; when adding the method of adding low-molecular-weight polyolefine further when blending (B) to (A) manufactured by the method of **, and (B) which polymerized by the method of ** in **; (A), there are the method of adding low-molecular-weight polyolefine, etc.

The number average molecular weights of low-molecular-weight polyolefine are usually 1000-10000, and weight average molecular weight is usually 3000-50000.

[0022]If an example of the process of the toner for electro photography used as the use of the toner binder of this invention is shown, being based on toner weight -- a toner binder -- usually -- 45 to 95 % of the weight, and publicly known colorant (carbon black.) iron black, benzidine yellow, KINAKU drine compounds, rhodamine B, phthalocyanine, etc. -- usually -- 5 to 10 % of the weight, and magnetic powder (iron.) Compounds, such as cobalt, nickel, hematite, and a ferrite, usually use at 0 to 50% of the weight of a rate, Further various additive agents [electrification regulators (metal complex, Nigrosine, etc.), lubricant (polytetrafluoroethylene, low-

molecular-weight polyolefine, fatty acid, its metal salt, or amide), etc.] can be added. The quantity of these additive agents is usually 0 to 10 % of the weight based on toner weight. After the toner for electro photography carries out the dry type blend of the above-mentioned ingredient, melt kneading of it is carried out, and coarse grinding is carried out after that, it is eventually pulverized using a jet pulverizer etc., and is obtained as a particle with a particle diameter of 5-20 micrometers. It is mixed with carrier particles, such as iron powder, a glass bead, nickel powder, and a ferrite, if needed, and said toner for electro photography is used as a developer of an electric latent image. Hydrophobic colloidal silica impalpable powder can also be used for a fluid improvement of a granular material. Base materials (paper, polyester film, etc.) are fixed to said toner for electro photography, and it is used for them. It is as [fixing method] above-mentioned.

[0023]

[Example] Although an example explains this invention further below, this invention is not limited to this. Hereafter, a part shows a weight section. The measuring method of the character of the resin obtained by the synthetic example, the example, and the comparative example is shown below.

[0024]

determination-of-molecular-weight device : TOSOH CORP. make HLC-802A conditions . : column TOSOH CORP. make Two TSK gel GMHXL measurement temperature : The 40 ** sample solution : 0.25% of the weight of tetrahydrofuran solution solution injection-rate: -- 100microl detection machine : it is a refractometric detection machine -- a molecular weight calibration curve uses standard polystyrene -- creation.

[0025]glass transition point (Tg) measuring device: -- the SEIKO electronic industry incorporated company make DSC20, and SSC/580 condition:ASTM (D3418-2) -- law [0026]

A THF insoluble matter measuring device, instrument : An Erlenmeyer flask, a glass filter, HOTTINGUSUTARA The dryer of the :** style, a vacuum drier, and aspirator reagent : The cerite 545 (made by Nacalai Tesque, Inc.), and THF operation : weighing 0.5 g of samples precisely to ** Erlenmeyer flask -- (Xg) and THF5 adding zero ml -- a HOTTINGUSUTARA top -- 1 hour -- flowing back -- ***.

** Fill up a glass filter with cerite densely and it is a constant mass with a dryer. It is made to dry until it becomes, and it weighs precisely. (Yg)

** Adding THF further, move thoroughly and carry out filtration under reduced pressure of the sample of ** to the glass filter filled up with cerite.

** Decompress the glass filter after filtration until it becomes a constant mass at 80 **. It dries and weighs precisely. (Zg)

Calculation :THF insoluble matter %=(Z-Y) x100/(X)

[0027]Put 281 copies of xylene in the autoclave reaction vessel to which example of manufacture 1 thermometer, the agitator, and the nitrogen introducing pipe were attached, and The mixed monomer of after a nitrogen purge, 960 copies of styrene, and 40 copies of acrylic acid n-butyl, Resin (A-1) was obtained by dropping 118 copies of xylene, and the initiator solution of 9.5 copies of di-t-butyl peroxide at 210 ** in 2 hours, and carrying out desolvantization under 185 ** and decompression. The weight average molecular weight by GPC of (A-1) was 5700, and the glass transition point was 59 **.

[0028]Put 323 copies of xylene into the same device as the example 1 of example of manufacture 2 manufacture, and A mixed monomer after a nitrogen purge, 603 copies of styrene, 111 copies of acrylic acid n-butyl, and maleic acid monobutyl [0.6 copy of], Resin (A-2) was obtained by dropping 89 copies of xylene, and the initiator solution of 4.6 copies of di-t-butyl peroxide in 3 hours, and carrying out desolvantization like the example 1 of manufacture at 170 **. The weight average molecular weight by GPC of (A-2) was 14000, and the glass transition point was 59 **.

[0029]Used the example of manufacture 3 mixed monomer as 504 copies of styrene, 163 copies of acrylic acid n-butyl, and 48 copies of acrylic acid, used the initiator as 2.5 copies of di-t-butyl peroxide, polymerization temperature was 150 **, and drop time was made into 2 hours, and also resin (A-3) was obtained like the example 2 of manufacture. The weight average molecular weight by GPC of (A-3) was 34000, and the glass transition point was 58 **.

[0030]The example of manufacture 4 mixed monomer was made into 552 copies of styrene, and 163 copies of acrylic acid n-butyl, and also resin (D-1) was obtained like the example 3 of manufacture. The weight average molecular weight by GPC of (D-1) was 42000, and the glass transition point was 57 **.

[0031]In the reaction vessel to which example of manufacture 5 thermometer, the agitator, the condensator, and the nitrogen introducing pipe were attached, 2072 copies of water, 740 copies of styrene after putting in three copies of polyvinyl alcohol and dissolving enough, 218 copies of acrylic acid n-butyl, 43 copies of maleic acid monobutyl, and the mixed monomer of 0.236 copy (it is 0.02-mol% to a monomer) of divinylbenzene, As an initiator, 0.335 copy of di-tert-butyl peroxide hexahydro terephthalate and 0.3 copy of 2,2-bis(4,4-di-t-butylperoxycyclohexyl)propane were put into the reaction vessel, and suspension polymerization was carried out

at 98 ** after that at 88 ** in the nitrogen air current for 3 hours for 16 hours. The reactant was filtered and rinsed after cooling, it dried at 60 **, and (B-1) was obtained. The peak value of the molecular weight according [the THF insoluble matter of (B-1)] to GPC of 68% and THF extractives was 66 ** 380,000 and a glass transition point, and mean particle diameter was 100 micrometers.

[0032]Example of manufacture 6 mixed monomer 782 copies of styrene, 218 copies of acrylic acid n-butyl, Consider it as 1.44 copies (it is 0.03-mol% to a monomer) of diacrylate (shrine : Mitsuhiro Transformation NEOMA BA-641 : molecular weight 520) of bisphenol A ethylene oxide adduct, and as an initiator, It was considered as 1.95 copies of di-tert-butyl peroxide hexahydro terephthalate, and polymerization temperature was made into 3 hours at 98 ** after that at 85 ** for 10 hours, and also resin (B-2) was obtained by the same method as the example 1 of manufacture. The peak value of the molecular weight according [the THF insoluble matter of (B-2)] to GPC of 78% and THF extractives was 67 ** 190,000 and a glass transition point, and mean particle diameter was 200 micrometers.

[0033]Diacrylate of bisphenol A ethylene oxide adduct (4.2 average addition mols) was made into 4.8 copies (it is 0.1-mol% to a monomer) among example of manufacture 7 mixed monomers, and also resin (B-3) was obtained by the same method as the example 6 of manufacture. The peak value of the molecular weight according [the THF insoluble matter of (B-3)] to GPC of 89% and THF extractives was 68 ** 110,000 and a glass transition point, and mean particle diameter was 200 micrometers.

[0034]Diacrylate of bisphenol A ethylene oxide adduct (4.2 average addition mols) was made into 0.72 copy (it is 0.015-mol% to a monomer) among example of manufacture 8 mixed monomers, and also resin (B-4) was obtained by the same method as the example 6 of manufacture. The peak value of the molecular weight according [the THF insoluble matter of (B-4)] to GPC of 32% and THF extractives was 66 ** 450,000 and a glass transition point, and mean particle diameter was 100 micrometers.

[0035]Diacrylate of bisphenol A ethylene oxide adduct (4.2 average addition mols) was made into 14.4 copies (it is 0.3-mol% to a monomer) among example of manufacture 9 mixed monomers, and also resin (E-1) was obtained by the same method as the example 6 of manufacture. The peak value of the molecular weight according [the THF insoluble matter of (E-1)] to GPC of 96% and THF extractives was 68 ** 80,000 and a glass transition point, and mean particle diameter was 200 micrometers.

[0036]Diacrylate of bisphenol A ethylene oxide adduct (4.2 average addition mols) was made into 0.48 copy (it is 0.01-mol% to a monomer) among example of manufacture 10 mixed monomers, and also resin (E-2) was obtained by the same method as the example 6 of manufacture. The peak value of the molecular weight according [the THF insoluble matter of (E-2)] to GPC of 10% and THF extractives was 67 ** 550,000 and a glass transition point, and mean particle diameter was 200 micrometers.

[0037]Divinylbenzene was made into 3.53 copies (it is 0.3-mol% to a monomer) among example of manufacture 11 mixed monomers, made the initiator into 23 copies of benzoyl peroxide, and polymerization temperature was made into 3 hours at 98 ** after that at 90 ** for 4 hours, and also resin (E-3) was obtained by the same method as the example 1 of manufacture. The peak value of the molecular weight according [the THF insoluble matter of (E-3)] to GPC of 56% and THF extractives was 67 ** 50,000 and a glass transition point, and mean particle diameter was 200 micrometers.

[0038]Others obtained resin (C-1) by the same method as the example 1 of manufacture, without adding divinylbenzene among example of manufacture 12 mixed monomers. The weight average molecular weight according [the THF insoluble matter of (C-1)] to 0% and GPC was 68 ** in the peak value of 900,000 and a molecular weight 800,000 and a glass transition point, and was 200 micrometers in mean particle diameter.

[0039](C) is added by (B) and necessity, after adding (A) of the quantity indicated to Table 1 and dissolving, 100 copies of xylene is taught to one to example 10 condenser tube, and KORUBEN with an agitator, it stirs at 150 ** after a nitrogen purge for 2 hours, stirring, and uniformly, it swelled and (B) was distributed. Decompression devolatilization was carried out at 180 ** after that, and toner binder (TB-1) - (TB-9) of this invention was obtained.

[0040]

[Table 1]

----- Resin (A) (B) In addition to this ----- 1 TB-1
 A-2 62 copies B-1 38-copy fruit . 2 TB-2 A-2 62 copies B-2 38 copies . 3 TB-3 A-3 62 copies B-2 38 copies .
 ** 4 TB-4 A-1 62 copies B-2. Copies [38] 5 TB-5 A-2 50 Copies B-4. Copies [50] Example 6 TB-6 A-2 50
 Copies B-3 50 Copies 7 TB-7 A-2 68 Copies B-3 8 Copy C-1 24 Copies 8 TB-8 A-2 62 Copies B-1 14 Copies
 C-1 24 Copies 9 TB-9 A-2 62 Copies B-2 14 Copies C-1 24 Copies ----- [0041]
 The comparative toner binder (TB-10 - TB-16) was obtained for the ingredient of the one to comparative
 example 6 table 2 like Example 1.

[0042]

[Table 2]

resin (A) (B)
 Ratio 1 TB-10 A-2 62 copies E-3. 38-copy ** 2 TB-11 D-1 62 copies . B-2 38 copies 3 TB-12 A-2. Copies [50] E-1 Example of 50 Copy 4 TB-13 A-2 62 Copy E-2 38 Copies 5 TB-14 A-2 40 Copies B-4 60 Copies 6 TB-15 A-2 72 Copies C-1 28 Copy 7 TB-16 A-2 62 Copies C-1 38 Copies ---
 The analytical value of the obtained toner binder (TB-1 – TB-16) was shown in

Table 3.

[0043]

[Table 3]

Toner binder Molecular-weight-peaks value Molecular weight minimal value L %* THF insoluble matter Tg Low molecule Polymers % (**)

61 TB-3 29000 190000 150000 84 27 60	TB-1 12000 380000 80000 83 25 61	TB-2 12000 190000 70000 85 28
62. TB-6 12000 110000 80000. 90 45 62	TB-4 4500 190000 40000 87 29 61	TB-5 12000. 450000 80000 60 16
TB-9 12000 600000 80000 70 11 62	TB-7 12000 600000 70000 72 7 61	TB-8 12000 700000 70000 71 9 61
61 TB-11 38000 190000 180000 87 29 61	TB-12 12000 80000 70000 96 48 62	TB-10 12000 50000 80000 78 21
60 TB-14 12000 450000 80000 50 19 62	TB-15 12000 800000 80000 70 0 60	TB-13 12000 550000 80000 64 4
61	TB-16 12000 800000 80000 60 0	

* L% : area ratio % [as opposed to the whole molecular weight of a low-molecular-weight field from the minimum point of a molecular-weight-distribution figure] [0044] Evaluation of the example of use and the example toner binder of comparison use was performed by being two kinds, a two-ingredient development system and an one-ingredient development system.

seven copies of carbon black (MA100 by Mitsubishi Kasei Corp.) to 88 copies of each of the toner binder of this invention of the evaluation examples 1–9 of a two-ingredient development system, and the toner binder of the comparative examples 1–7, Three copies of low molecular weight polypropylene (screw call 550P by Sanyo Chemical Industries, Ltd.), And after mixing homogenously two copies of electrification regulators (product SUPIRON black TRH made from Hodogaya Chemical industry), kneading and a cooling thing were pulverized with the jet mill with the twin screw extruder with an internal temperature of 150 **, it classified with the dispersion separator, and toner a-p with a mean particle diameter of 12 micrometers was obtained.

[0045] 97 copies of ferrite carriers (Powdertech F-100) to three copies of each of example of examination 1 toner a-p, [mix homogenously and] The toner image was transferred in the paper using the commercial copying machine (BD-7720 by Toshiba Corp.), the fixing part of the commercial copying machine (product [made from Sharp] SF8400A) was converted for the transferred toner in the paper, and the fixing test was done at 35 sheets of A4 papers speed for /. Picture nature was judged with the image concentration after fixing. A test result is as having been shown in Table 4.

[0046] After putting each of the example of examination 2 toners a-p into the bottle made from polyethylene and holding to a 45 ** constant temperature bath for 8 hours, It moved to the sieve of 42 meshes, and shook for 10 seconds using the powder tester by Hosokawa Micron CORP., weight % of the toner which remained in on the sieve was measured, and it was considered as the test of heat-resistant preservability. The smaller thing of a number has better heat-resistant preservability. It is a level which can be satisfactorily used with it being 35% or less. A result is shown in Table 4.

[0047]

[Table 4]

Preservability *1*2 *3 (%)	Toner toner MFT HOT picture nature Heat-resistant binder (**)
225028. ** c TB-3 133 225030. d TB-4 125 220 O 27 Example e TB-5 132 215 O 25 f TB-6 133 215 O 26 g	Fruit a TB-1 130 230O28. b TB-2 130
TB-7 125 210 O 28 h TB-8 130 225 O 28 iTB-9 130 220O27	j TB-10
130 170O29. a ratio -- k TB-11 142 220 O 28. l TB-12 135 185 x 25 ** m TB-13 130 195 O 30 n TB-14 140	
210 O 27 Example o TB-15 125 185 O 30 p TB-16 130 190O28	*1

Heat roll temperature when the black solid part of image concentration 1.2 is rubbed by 5 times of the number of times of a round trip with a Gakushin-type fastness test machine (friction part = paper) and the image concentration of the solid part after friction obtains the copy which remained not less than 70%.

*2 Heat roll temperature when a toner carries out hot offset *3 O: Image concentration (I. D.) >=1.3, x:(I. D.)

<=1.0 [0048] In evaluation with a two-ingredient development system, each toner a-i which uses the binder of this invention is excellent in the balance of low-temperature-fixability and hot offset-proof nature **, without spoiling heat-resistant preservability and picture nature compared with toner j-p which uses a comparison binder.

[0049] 48.8 copies of magnetic powder (Toda Kogyo Corp. make EPT-1000) to 48.8 copies of each of the toner

binder of this invention of the evaluation examples 1-9 of an one-ingredient development system, and the toner binder of the comparative examples 1-7. Two copies of low molecular weight polypropylene (Sanyo Chemical Industries, Ltd. make Hymer TP-32), And after mixing homogenously 0.4 copy of electrification regulator (product [made from Hodogaya Chemical industry] T-77), kneading and a cooling thing were pulverized with the jet mill with the twin screw extruder with an internal temperature of 130 **, it classified with the dispersion separator, and toner A-P with a mean particle diameter of 8 micrometers was obtained.

[0050]Fixing test and evaluation of picture nature were performed for the toner in the paper which transferred the toner image in the paper and was transferred using the commercial laser beam printer (LBP-210 by Canon, Inc.) in example of examination 3 toner A-P by the same method as the example 1 of an examination of said statement. A test result is as having been shown in Table 5.

[0051]By the same method as the example 2 of an examination, example of examination 4 toner A-P was considered as the test of heat-resistant preservability. It is a level which can be satisfactorily used with it being 35% or less. A result is shown in Table 5.

[0052]

[Table 5]

Toner toner MFT HOT picture nature Heat-resistant binder (**)	Preservability *1 *2 *3 (%)	Fruit A TB-1 128 220O27. B TB-2 128 210O28. ** C TB-3 130 215O31. D TB-4 125 210 O 28 Example E TB-5 130 205 O 26 F TB-6 130 205 O 27 G TB-7 125 205 O 29 H TB-8 128 215 O 29I TB-9 128 210O28	J TB-10 128 160O30. a ratio -- K TB-11 138 215 O 28. L TB-12 132 180 x 26 ** M TB-13 128 190 O 32 N TB-14 138 210 O 27 Example O TB-15 125 170 O 30 P TB-16 128 180O29
---	-----------------------------	--	--

*1 Heat roll temperature when the black solid part of image concentration 1.2 is rubbed by 2 times of the number of times of a round trip with a Gakushin-type fastness test machine (friction part = paper) and the image concentration of the solid part after friction obtains the copy which remained not less than 70%.

*2 Heat roll temperature when a toner carries out hot offset *3 O: Image concentration (I. D.) \geq 1.3, x:(I. D.) \leq 1.0

[0053]In evaluation with an one-ingredient development system, each toner A-I which uses the binder of this invention is excellent in the balance of low temperature fixability and hot offset-proof nature, without spoiling heat-resistant preservability and picture nature compared with toner J-P which uses a comparison binder.

[0054]

[Effect of the Invention]The toner binder of this invention is adding the bridge construction resin which has the different structure of cross linkage from the former as mentioned above, Molecule cutting of the bridge construction portion in the mixing step of toner-izing is controlled, a toner serves as high melting elasticity conventionally, and the toner which maintained heat-resistant preservability, picture nature, and low temperature fixability, and was excellent in hot offset-proof nature is obtained as a result.

[Translation done.]

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-327210

(43)公開日 平成11年(1999)11月26日

(51)Int.Cl.⁶
G 0 3 G 9/087

識別記号

F I
G 0 3 G 9/08

3 2 5
3 8 4

審査請求 未請求 請求項の数 5 FD (全 10 頁)

(21)出願番号	特願平10-156665	(71)出願人	000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成10年(1998)5月20日	(72)発明者	新苗 隆 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 電子写真用トナーインダー

(57)【要約】

【課題】 トナー化した際に、耐熱保存性および画像特性が良好で、ホットオフセット発生温度が高く、かつ低温定着性に優れるトナーインダーの提供。

【解決手段】 実質的に非架橋(共)重合体と架橋(共)重合体からなり、THF可溶分が、GPC測定で得られる分子量分布図において、分子量3万未満の領域および分子量10万以上の領域にそれぞれ少なくとも1つのピークを有し、分子量2万以上および20万未満の領域に極小点を有し、分子量分布図において極小点より低分子量領域の分子量全体に対する面積比率%が60%以上であり、THF不溶分が5~45重量%である電子写真用トナーインダー。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 下記(共)重合体(A)と下記(共)重合体(B)からなり、THF可溶分が、GPC測定で得られる分子量分布図において、分子量3万未満の領域および分子量10万以上の領域にそれぞれ少なくとも1つのピークを有し、分子量2万以上および20万未満の領域に極小点を有し、分子量分布図において極小点より低分子量領域の分子量全体に対する面積比率%が60%以上であり、THF不溶分が5~45重量%である電子写真用トナー バインダー。

(A) : スチレン系モノマー、またはスチレン系モノマーと(メタ)アクリル系モノマーを必須構成単位とし重量平均分子量が3000~40000である実質的に非架橋(共)重合体。

(B) : スチレン系モノマーと架橋性モノマー、またはスチレン系モノマーとアクリル系モノマーと架橋性モノマーを必須構成単位とし、THF不溶分が30~90重量%であり、THF可溶分のGPC測定で得られる分子量分布図において、分子量10万以上の領域に少なくとも1つのピークを有する架橋(共)重合体。

【請求項2】 (B)のTHF不溶分がトナー バインダー中に均一に分散している請求項1記載のトナー バインダー。

【請求項3】 (B)の含量が5~50重量%である請求項1または2記載のトナー バインダー。

【請求項4】 (B)が多官能開始剤を使用して重合された(共)重合体である請求項1~3のいずれか記載のトナー バインダー。

【請求項5】 (B)が懸濁重合で得られた(共)重合体である請求項1~4のいずれか記載のトナー バインダー。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は電子写真用トナー バインダーに関する。

【0002】

【従来の技術】 粉体の乾式トナーによる電子写真用プロセスでは紙等の上に転写されたトナーを定着するために、接触加熱型定着器(ヒートロールを用いる方法、加熱体と紙等の間にフィルムまたはベルトを介する方法(例えば特開平4-70688号公報および特開平4-12558号公報)が広く採用されている。この方法では、定着下限温度(以下MFTと略す)は低いことが望ましく(低温定着性)、また、ヒートロール表面、フィルムまたはベルトへのホットオフセットが発生する温度(以下HOTと略す)は高いことが望ましい(耐ホットオフセット性)。また、電子写真プロセスの機械内では、定着器等から熱が発生するため、トナーが熱によって凝集し流動性が悪化したりすることのない様、耐熱保存性も満たさなければならない。

【0003】 従来、この乾式トナーのバインダー成分として、ポリスチレン樹脂、スチレンーアクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が一般に使用され、中でも粉碎性、帯電性等の性能と、コストの点からポリスチレン系樹脂、スチレンーアクリル系樹脂が、広く使用されている。低温定着性、耐ホットオフセット性、を満足させるためには、樹脂の分子量分布を広くすることにより改良する方法が多く提案されている。分子量分布を広げる方法としては、ビニル系樹脂では、ビニル系架橋剤を使用する方法(特開昭61-21558号公報、特開昭63-44665号公報、特開昭63-223014号公報、特開平4-202307号公報)や、分子量分布において、高分子部分と低分子部分に2つのピークを有するバインダー(特公昭63-32180号、特公昭63-32382号公報)を用いる方法などが提唱されている。またビニル系架橋樹脂とポリエステル樹脂と複合(特開平2-167563号公報)なども提唱されている。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記のように、単に架橋構造を含有するバインダーや、単に高分子量体と低分子量体からなるバインダーでは、トナー化工程の混練で、架橋部分や、高分子部分が激しく分子切断され、トナーの溶融弾性が低くなりやすいため、耐ホットオフセット性を維持するために、架橋成分や高分子量体成分を多く使用することになり、樹脂の溶融粘度が上がり、トナーの低温定着性が不充分となる。以上のように従来の技術では、近年のコピー機やファクシミリの高速化による、より低温定着性を求める動向や、プリンターの小型化による、より耐熱保存性、耐ホットオフセット性を求める動向に充分に対応できているとは言いがたい。本発明は上記の問題を解決するものであって、トナー化した際に、耐熱保存性および画像特性に問題が無く、従来より、ホットオフセット発生温度が高く、かつ低温定着性に優れるトナー バインダーを得ることを目的とする。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは、トナー化した際に、耐熱保存性および画像特性に問題が無く、ホットオフセット発生温度が高く、かつ低温定着性に優れるトナー バインダーを得ることを目的に鋭意検討した結果本発明に到達した。すなわち、本発明は下記(共)重合体(A)と下記(共)重合体(B)からなり、THF可溶分が、GPC測定で得られる分子量分布図において、分子量3万未満の領域および分子量10万以上の領域にそれぞれ少なくとも1つのピークを有し、分子量2万以上および20万未満の領域に極小点を有し、分子量分布図において極小点より低分子量領域の分子量全体に対する面積比率%が60%以上であり、THF不溶分が5~45重量%である電子写真用トナー バインダーであ

る。

(A) ; スチレン系モノマー、またはスチレン系モノマーと(メタ)アクリル系モノマーを必須構成単位とし重量平均分子量が3000~40000である実質的に非架橋(共)重合体。

(B) ; スチレン系モノマーと架橋性モノマー、またはスチレン系モノマーとアクリル系モノマーと架橋性モノマーを必須構成単位とし、THF不溶分が30~90重量%であり、THF可溶分のGPC測定で得られる分子量分布図において、分子量10万以上の領域に少なくとも1つのピークを有する架橋(共)重合体。

【0006】

【発明の実施の形態】以下、本発明を詳述する。本発明に用いるスチレン系モノマー、またはスチレン系モノマーと(メタ)アクリル系モノマーを必須構成単位とする実質的に非架橋(共)重合体(A)において、スチレン系モノマーとしては、スチレン、 α -メチルスチレン、 α -メトキシスチレン、 α -ヒドロキシスチレン、 α -アセトキシスチレン等があげられる。(メタ)アクリル系モノマーとしては、(メタ)アクリル酸ブチル、(メタ)アクリル酸2-エチルヘキシル、(メタ)アクリル酸ラウリル、(メタ)アクリル酸ステアリルなどの、アルキル基の炭素数が1~18のアルキル(メタ)アクリレート；ヒドロキシエチル(メタ)アクリレートなどのヒドロキシル基含有(メタ)アクリレート；ジメチルアミノエチル(メタ)アクリレート、ジエチルアミノエチル(メタ)アクリレートなどのアミノ基含有(メタ)アクリレート；(メタ)アクリル酸、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水マレイン酸のモノエステルなどの不飽和カルボン酸もしくはその無水物などが挙げられる。また、これらのスチレン系モノマー、アクリル系モノマー以外のその他のビニル系モノマーを共重合させても良い。その他のビニル系モノマーとしては、酢酸ビニルなどのビニルエステル類；ビニルエチルエーテルなどのビニルエーテル類； α -オレフィン、イソブレンなどの脂肪族炭化水素系ビニル；(メタ)アクリロニトリルなどが挙げられる。分子量を上げるために、少なくとも2個の重合性二重結合を有する多官能モノマーを微量加えてよいが、THF不溶分を発生させない程度である必要がある。(共)重合体(A)の実質的に非架橋とは、THF不溶分を含まないものをいう。多官能性モノマーとしては、ジまたはポリビニル化合物(例えば、ジビニルベンゼン、エチレングリコールジ(メタ)アクリレート、プロピレングリコールジ(メタ)アクリレート、1,6-ヘキサンジオールジ(メタ)アクリレート、ジビニルトルエンなどのジビニル化合物や、ビスフェノールA、ネオペンチルグリコール、トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどの多価(2価~8価)アルコール類にアルキレンオキサイド(炭素数2~3)を付加したもの(付加モル数：

2~10)を、(メタ)アクリル酸との反応で得られる多官能アクリレート類など)がある。(共)重合体

(A)中の構成単位としてのスチレン系モノマー、(メタ)アクリル系モノマー、その他のビニル系モノマー及び多官能モノマーの含量は、各々60~100重量%、0~40重量%、0~20重量%及び0~0.01重量%である。

【0007】(A)を製造する重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの任意の方法を選択できる。重合開始剤としては、特に限定されないが、例えば、アゾビスイソブチロニトリル、アゾビスイソバレロニトリルなどのアゾ系開始剤；ベンゾイルパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド、ラウロイルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドなどの過酸化物系開始剤；2,2-ビス(4,4-ジ- t -ブチルパーオキシクロヘキシル)プロパン、1,1-ビス(t -ブチルパーオキシ)3,3,5-トリメチルシクロヘキサン、ジ- t -ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレートなどの1分子内に2つ以上のパーオキシド基を有する多官能性重合開始剤；ジアリルパーオキシジカーボネート、 t -ブチルパーオキシアリルカーボネートなどの1分子内に1つ以上のパーオキシド基と1つ以上の重合性不飽和基を有する多官能性重合開始剤などが挙げられる。これらのうち、好ましいのはアゾビスイソブチロニトリル、ベンゾイルパーオキサイド、ジ- t -ブチルパーオキサイド、ジクミルパーオキサイドである。

【0008】(A)を溶液重合によって得る場合の溶剤としては、特に限定されないが、トルエン、キシレン、エチルベンゼンなどの芳香族系溶剤、酢酸エチル、酢酸ブチルなどのエステル系溶剤、ジメチルホルムアミド、ジメチルスルホキシド、メチルエチルケトンなどが挙げられる。好ましくは、ジメチルホルムアミド、キシレン、トルエンである。

【0009】また(A)を懸濁重合によって得る場合、炭酸カルシウム、リン酸カルシウムなどの無機塩系分散剤、ポリビニルアルコール、メチル化セルロースなどの有機系分散剤を用いて水中で重合することができる。重合温度は通常50~160°C、好ましくは60~140°Cである。重合中の雰囲気は窒素のような不活性ガスの存在下で行うことが好ましい。

【0010】(A)の重量平均分子量は3000~40000であり、好ましくは4000~35000、更に好ましくは4500~30000である。重量平均分子量が3000より小さいとトナーにした時の保存性が悪化する。重量平均分子量が40000を超えるとトナーにした時のMFTが高くなる。(A)のガラス転移点(T_g)は、トナーにした時の耐熱保存性及びトナーにした時のMFTの観点から、通常40~100°Cであり、好ましくは50~80°Cである。バインダー中の(A)の含量は、トナーにした時の定着時の溶融粘度及

びMFTの観点から、40～95重量%が好ましい。更に好ましくは60～90重量%である。

【0011】本発明に用いるスチレン系モノマーと架橋性モノマー、またはスチレン系モノマーとアクリル系モノマーと架橋性モノマーを必須構成単位とする架橋（共）重合体（B）において、スチレン系モノマー、アクリル系モノマーは、前記記載のモノマーなどが挙げられる。架橋性モノマーについては、前記記載の少なくとも2個の重合性二重結合を有する多官能モノマーなどが挙げられる。（共）重合体（B）中の構成単位としてのスチレン系モノマー、（メタ）アクリル系モノマーの含量は、各々40～100wt%、0～40wt%であり、架橋性モノマーの量は（B）を重合するモノマーに対し0.001～0.2モル%である。

【0012】（B）のTHF不溶分は、30～90重量%である。好ましくは40～85重量%、更に好ましくは45～80重量%である。THF不溶分が30重量%より小さいとトナーにした時にHOTが低下する。90重量%より大きいとトナーにした時に画像性が低下し、HOTも低下する。

【0013】（B）のTHF可溶分は、GPC測定で得られる分子量分布図において、分子量10万以上の領域にピークを有する。好ましくは15万以上、更に好ましくは20万以上である。ピーク位置の分子量が10万より小さいと、トナーにした時にHOTが低下する。つまり、（B）のTHF可溶分の分子量が大きいことは、架橋部分の主鎖の分子量が大きいことに起因すると考えられる。この架橋部分の主鎖の分子量が大きいため、トナー化時の混練により、架橋部分の分子切断が抑制され、トナーの溶融弾性が著しく大きくなり、トナーのHOTが高くなると考えられる。

【0014】すなわち、本発明の（B）の架橋部分はトナー化時の混練によりトナー中に均一に混ざる程度まで分子切断されるが、架橋部分の主鎖の分子量が大きいため、必要以上の分子量低下は起こりにくく、トナーの溶融弾性が高く維持でき、HOTが高くなる。

【0015】（B）のT_gは、トナーにした時の耐熱保存性及びMFTの観点から、通常40～100°Cが好ましい。更に好ましくは45～90°Cである。（B）を製造する重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの任意の方法を選択できる。これらの中で好ましいのは、分子量を大きくさせやすい点、粉碎工程を省略できる点などから懸濁重合である。（B）を懸濁重合で重合する場合、前記記載の懸濁重合の方法で重合できる。

【0016】重合開始剤としては、特に限定されないが、前記記載の重合開始剤が挙げられる。これらの中で好ましいのは多官能性重合開始剤である。多官能性重合開始剤を使用すると、架橋部分の主鎖の分子量が大きくなりやすく、またTHF可溶分の分子量も大きくなりや

すい。

【0017】本発明のトーナーバインダーにおいて、

（A）の含量は通常40～85重量%、好ましくは50～80重量%である。（B）の含量は通常5～50重量%、好ましくは、10～40重量%である。（B）の含量が5重量%未満では、トナにした時のHOTが低くなり、50重量%を越えるとトナーにした時のMFTが高くなる。

【0018】本発明のトーナーバインダーにおいて、必要に応じ、スチレン系モノマー、またはスチレン系モノマーと（メタ）アクリル系モノマーを必須構成単位とし重量平均分子量が20万～200万である実質的に非架橋

（共）重合体（C）を加えることもできる。（C）において、スチレン系モノマー、アクリル系モノマーは、前記記載のモノマーなどが挙げられる。分子量を上げるために、多官能モノマーを加えてもよいが、THF不溶分を発生させない程度である必要がある。（共）重合体

（C）の実質的に非架橋とは、THF不溶分を含まないものをいう。多官能モノマーとしては、前記記載の少なくとも2個の重合性二重結合を有する多官能モノマーなどが挙げられる。（共）重合体（C）中の構成単位としてのスチレン系モノマー、（メタ）アクリル系モノマーの含量は、各々40～100重量%、0～40重量%であり、多官能モノマーの量は（C）を重合するモノマーに対し0.001モル%以下である。（C）のT_gは、トナーにした時の耐熱保存性及びMFTの観点から、通常40～100°Cが好ましい。更に好ましくは45～90°Cである。（C）を製造する重合方法としては、溶液重合、塊状重合、懸濁重合などの任意の方法を選択できる。これらの中で好ましいのは、分子量を大きくさせやすい点、粉碎工程を省略できる点などから懸濁重合である。（C）を懸濁重合で重合する場合、前記記載の懸濁重合の方法で重合できる。重合開始剤としては、特に限定されないが、前記記載の重合開始剤が挙げられる。これらの中で好ましいのは多官能性重合開始剤である。

（C）の含量は通常0～40重量%、好ましくは0～30重量%である。

【0019】本発明のトーナーバインダーは、GPC上で得られる分子量分布図において、分子量3万未満の領域および分子量10万以上の領域にそれぞれ少なくとも1つのピークを有する。好ましくは、2.5万未満の領域および15万以上の領域にピークを有する。更に好ましくは、2万未満の領域および20万以上の領域にピークを有する。分子量3万未満の領域にピークが存在しないとトナーにした時のトナーの溶融粘度が高くなり、MFTが高くなる。また、10万以上の領域にピークが存在しないとトナーにした時のトナーの溶融弾性が低くなり、HOTが低くなる。本発明のトーナーバインダーはGPC上で得られる分子量分布図において、分子量2万以上および20万未満の領域に極小点を有し、極小点より

低分子量領域の分子量全体に対する面積比率%が60%以上である。好ましくは65%以上であり、更に好ましくは70%以上である。低分子量領域の面積比率%が60%未満であるとトナーにした時のトナーの溶融粘度が高くなり、MFTが高くなる。本発明のトナーバインダーは、THF不溶分が5~45重量%である。好ましくは7~40重量%、更に好ましくは9~35重量%である。THF不溶分が5重量%未満であるとトナーにした時のトナーの溶融弹性が低くなり、トナーのHOTが低くなる。THF不溶分が45重量%を越えるとトナーにした時のトナーの溶融粘度が高くなり、MFTが低下する。本発明のトナーバインダーのT_gは、トナーにした時の耐熱保存性及びMFTの観点から、40~100°Cが好ましい。更に好ましくは50~80°Cである。

【0020】(B)のTHF不溶分は通常バインダー中に均一に分散されているのが好ましい。つまり、バインダー全体を均一に架橋するよりも、架橋(共)重合体を非架橋(共)重合体に添加し、分散させるのが好ましい。バインダー全体を均一に架橋すると、製造が困難になったり、製造時に、架橋部分が切断される可能性がある。架橋樹脂(B)を(A)の溶液状態、あるいは溶融状態中に投入することで、均一に(B)がバインダー中に膨潤し、(B)をバインダー中に分散させることができる。(A)と(B)を粉体でブレンドする方法もあるが、不均一になる可能性がある。具体的な方法としては、(A)の溶液中に(B)の粉体を混合後、脱溶剤する方法、(A)の溶液中に(B)を分散させたスラリー液を混合後、脱溶剤する方法、(A)の溶融状態下に(B)の粉体を混合し、溶融ブレンドする方法などが挙げられる。溶融ブレンドする際はニーダーなどで混合すると更に好ましい。(B)を混合させる場合、通常(B)の平均粒径は10~1000μmが好ましい。更に好ましくは、50~500μmである。平均粒径の測定は光学顕微鏡による観察で行う。

【0021】トナーの製造時に耐ホットオフセット性を向上させるために添加する低分子量ポリオレフィン(ポリエチレン、ポリプロピレンなど)を本発明のトナーバインダーにあらかじめ添加してもよい。トナーバインダー中にあらかじめ添加することで、より均一に低分子量ポリオレフィンがトナー中に分散し、トナーの耐熱保存性が向上する。低分子量ポリオレフィンの添加量は、通常、トナーバインダー全体に対し0.1~10重量%である。好ましくは0.5~8重量%、更に好ましくは1

分子量測定

装置 : 東ソー株式会社製 HLC-802A

条件 : カラム 東ソー株式会社製 TSK gel GMHXL 2本

測定温度 : 40°C

試料溶液 : 0.25重量%のテトラヒドロフラン溶液

溶液注入量 : 100μl

検出機 : 屈折率検出機

~6重量%である。添加の方法としては

- ①: (A)と(B)をブレンドする際に添加する方法、
- ②: (A)を重合する際、低分子量オレフィンを添加し存在下で(A)を重合する方法、
- ③: (B)を重合する際、低分子量オレフィンを添加し存在下で(B)を重合する方法、
- ④: ②の方法で製造した(A)に(B)をブレンドする際に更に低分子量ポリオレフィンを添加する方法、
- ⑤: (A)に③の方法で重合した(B)を添加する際、更に低分子量ポリオレフィンを添加する方法などがある。

低分子量ポリオレフィンの数平均分子量は通常1000~10000であり、重量平均分子量は通常3000~50000である。

【0022】本発明のトナーバインダーの用途となる電子写真用トナーの製法の一例を示すと、トナー重量に基づいてトナーバインダーが通常45~95重量%、公知の着色剤(カーボンブラック、鉄黒、ベンジジンエロー、キナクドリン、ローダミンB、フタロシアニン等)が通常5~10重量%および磁性粉(鉄、コバルト、ニッケル、ヘマタイト、フェライトなどの化合物)が通常0~50重量%の割合で用い、さらに種々の添加剤[荷電調整剤(金属錯体、ニグロシンなど)、滑剤(ポリテトラフルオロエチレン、低分子量ポリオレフィン、脂肪酸、もしくはその金属塩またはアミドなど)など]を加えることができる。これらの添加剤の量はトナー重量に基づいて通常0~10重量%である。電子写真用トナーは上記成分を乾式ブレンドした後、溶融混練され、その後粗粉碎され、最終的にジェット粉碎機などを用いて微粉碎され粒径5~20μmの微粒子として得る。前記電子写真用トナーは、必要に応じて鉄粉、ガラスビーズ、ニッケル粉、フェライトなどのキャリア粒子と混合されて電気的潜像の現像剤として用いられる。また粉体の流動性改良のために疎水性コロイダルシリカ微粉末を用いることもできる。前記電子写真用トナーは支持体(紙、ポリエチルフィルムなど)に定着され使用される。定着方法については前述の通りである。

【0023】

【実施例】以下実施例により本発明を更に説明するが本発明はこれに限定されるものではない。以下、部は重量部を示す。また、合成例、実施例および比較例で得られた樹脂の性質の測定法を次に示す。

【0024】

なお分子量校正曲線は標準ポリスチレンを用いて作成。

【0025】ガラス転移点(T_g)測定

装置: セイコー電子工業株式会社製 DSC20、SS

C/580

条件: ASTM (D3418-2) 法

【0026】

THF不溶分測定

装置、器具 : 三角フラスコ、ガラスフィルター、ホッティングスターーラー
 : 循風乾燥機、減圧乾燥器、アスピレーター
 試薬 : セライト545 (ナカライトスク(株)製)、THF
 操作 : ①三角フラスコに試料0.5gを精秤し (Xg)、THF 5
 0mlを加え、ホッティングスターーラー上で1時間還流さ
 せる。
 ②ガラスフィルターにセライトを密に充填し、乾燥機で恒量
 となるまで乾燥させ、精秤する。 (Yg)
 ③セライトを充填したガラスフィルターに①の試料を更にT
 HFを加えながら完全に移し減圧濾過する。
 ④濾過後のガラスフィルターを80°Cで恒量となるまで減圧
 乾燥し、精秤する。 (Zg)

計算 : THF不溶分% = (Z - Y) × 100 / (X)

【0027】製造例1

温度計、攪拌機、窒素導入管の付いたオートクレーブ反応槽中にキシレン281部を入れ、窒素置換後、スチレン960部、アクリル酸n-ブチル40部の混合モノマーと、キシレン118部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド9.5部の開始剤溶液を210°Cで、2時間で滴下し、185°C、減圧下で脱溶剤することによって樹脂(A-1)を得た。(A-1)のGPCによる重量平均分子量は5700、ガラス転移点は59°Cであった。

【0028】製造例2

製造例1と同じ装置に、キシレン323部を入れ、窒素置換後、スチレン603部、アクリル酸n-ブチル111部、マレイン酸モノブチル0.6部の混合モノマーと、キシレン89部、ジ-*t*-ブチルパーオキサイド4.6部の開始剤溶液を170°Cで、3時間で滴下し、製造例1と同様に脱溶剤することによって、樹脂(A-2)を得た。(A-2)のGPCによる重量平均分子量は14000、ガラス転移点は59°Cであった。

【0029】製造例3

混合モノマーを、スチレン504部、アクリル酸n-ブチル163部、アクリル酸48部とし、開始剤をジ-*t*-ブチルパーオキサイド2.5部とし、重合温度を150°Cとし、滴下時間を2時間とする他は、製造例2と同様にして、樹脂(A-3)を得た。(A-3)のGPCによる重量平均分子量は34000、ガラス転移点は58°Cであった。

【0030】製造例4

混合モノマーを、スチレン552部、アクリル酸n-ブチル163部とする他は、製造例3と同様にして、樹脂(D-1)を得た。(D-1)のGPCによる重量平均分子量は42000、ガラス転移点は57°Cであった。

【0031】製造例5

温度計、攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応

槽中に水2072部、ポリビニルアルコール3部をいれ、充分溶解したのち、スチレン740部、アクリル酸n-ブチル218部、マレイン酸モノブチル43部、ジビニルベンゼン0.236部(モノマーに対し0.02mol%)の混合モノマーと、開始剤として、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート0.335部、2,2-ビス(4,4-ジ-*t*-ブチルパーオキシシクロヘキシル)プロパン0.3部を反応槽に入れ、窒素気流中で、88°Cで16時間、その後98°Cで3時間懸濁重合させた。冷却後、反応物を濾過、水洗し、60°Cで乾燥して、(B-1)を得た。(B-1)のTHF不溶分は68%、THF可溶分のGPCによる分子量のピーク値は38万、ガラス転移点は66°C、平均粒径は100μmであった。

【0032】製造例6

混合モノマーをスチレン782部、アクリル酸n-ブチル218部、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物のジアクリレート(三洋化成(株)社製:ネオマーBA-641:分子量520)1.44部(モノマーに対し0.03mol%)とし、開始剤として、ジ-*t*-ブチルパーオキシヘキサヒドロテレフタレート1.95部とし、重合温度を85°Cで10時間、その後98°Cで3時間とする他は製造例1と同様の方法で樹脂(B-2)を得た。(B-2)のTHF不溶分は78%、THF可溶分のGPCによる分子量のピーク値は19万、ガラス転移点は67°C、平均粒径は200μmであった。

【0033】製造例7

混合モノマーのうち、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物(平均付加モル数4.2)のジアクリレートを4.8部(モノマーに対し0.1mol%)とする他は製造例6と同様の方法で樹脂(B-3)を得た。(B-3)のTHF不溶分は89%、THF可溶分のGPCによる分子量のピーク値は11万、ガラス転移点は68

°C、平均粒径は200μmであった。

【0034】製造例8

混合モノマーのうち、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物（平均付加モル数4.2）のジアクリレートを0.72部（モノマーに対し0.015mol%）とする他は製造例6と同様の方法で樹脂（B-4）を得た。（B-4）のTHF不溶分は32%、THF可溶分のGPCによる分子量のピーク値は45万、ガラス転移点は66°C、平均粒径は100μmであった。

【0035】製造例9

混合モノマーのうち、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物（平均付加モル数4.2）のジアクリレートを14.4部（モノマーに対し0.3mol%）とする他は製造例6と同様の方法で樹脂（E-1）を得た。

（E-1）のTHF不溶分は96%、THF可溶分のGPCによる分子量のピーク値は8万、ガラス転移点は68°C、平均粒径は200μmであった。

【0036】製造例10

混合モノマーのうち、ビスフェノールAエチレンオキサイド付加物（平均付加モル数4.2）のジアクリレートを0.48部（モノマーに対し0.01mol%）とする他は製造例6と同様の方法で樹脂（E-2）を得た。

（E-2）のTHF不溶分は10%、THF可溶分のGPCによる分子量のピーク値は55万、ガラス転移点は67°C、平均粒径は200μmであった。

【0037】製造例11

混合モノマーのうち、ジビニルベンゼンを3.53部（モノマーに対し0.3mol%）とし、開始剤をベンジイルパーオキシド23部とし重合温度を90°Cで4時間、その後98°Cで3時間とする他は製造例1と同様の方法で樹脂（E-3）を得た。（E-3）のTHF不溶分は56%、THF可溶分のGPCによる分子量のピーク値は5万、ガラス転移点は67°C、平均粒径は200μmであった。

【0038】製造例12

混合モノマーのうち、ジビニルベンゼンを添加せずに、その他は製造例1と同様の方法で樹脂（C-1）を得た。（C-1）のTHF不溶分は0%、GPCによる重量平均分子量は90万、分子量のピーク値は80万、ガラス転移点は68°C、平均粒径は200μmであった。

【0039】実施例1～10

冷却管、攪拌機付コルベンにキシレン100部を仕込み、表1に記載した量の（A）を加え溶解した後、（B）および必要により（C）を加え、窒素置換後、攪拌しながら150°Cで2時間攪拌し、（B）を均一に膨潤、分散させた。その後180°Cで減圧脱揮し、本発明のトナーバインダー（TB-1）～（TB-9）を得た。

【0040】

【表1】

	樹脂	(A)	(B)	その他
実	1 TB-1	A-2 62部	B-1 38部	
	2 TB-2	A-2 62部	B-2 38部	
施	3 TB-3	A-3 62部	B-2 38部	
	4 TB-4	A-1 62部	B-2 38部	
例	5 TB-5	A-2 50部	B-4 50部	
	6 TB-6	A-2 50部	B-3 50部	
	7 TB-7	A-2 68部	B-3 8部	C-1 24部
	8 TB-8	A-2 62部	B-1 14部	C-1 24部
	9 TB-9	A-2 62部	B-2 14部	C-1 24部

【0041】比較例1～6

表2の成分を実施例1と同様にして、比較のトナーバインダー（TB-10～TB-16）を得た。

【0042】

【表2】

	樹脂	(A)	(B)
比	1 TB-10	A-2 62部	E-3 38部
較	2 TB-11	D-1 62部	B-2 38部
	3 TB-12	A-2 50部	E-1 50部
例	4 TB-13	A-2 62部	E-2 38部
	5 TB-14	A-2 40部	B-4 60部
	6 TB-15	A-2 72部	C-1 28部

7 TB-16 A-2 62部 C-1 38部

得られたトナー バインダー (TB-1 ~ TB-16) の
分析値を表 3 に示した。

【0043】

【表3】

トナー バインダー	分子量 ピーク 値		分子量 極小 値	L % *	THF 不溶 分 %	Tg (°C)
	低分子	高分子				
TB-1	12000	380000	80000	83	25	61
TB-2	12000	190000	70000	85	28	61
TB-3	29000	190000	150000	84	27	60
TB-4	4500	190000	40000	87	29	61
TB-5	12000	450000	80000	60	16	62
TB-6	12000	110000	80000	90	45	62
TB-7	12000	600000	70000	72	7	61
TB-8	12000	700000	70000	71	9	61
TB-9	12000	600000	80000	70	11	62
TB-10	12000	50000	80000	78	21	61
TB-11	38000	190000	180000	87	29	61
TB-12	12000	80000	70000	96	48	62
TB-13	12000	550000	80000	64	4	60
TB-14	12000	450000	80000	50	19	62
TB-15	12000	800000	80000	70	0	60
TB-16	12000	800000	80000	60	0	61

* L % : 分子量分布図の極小点より低分子量領域の分子量全体に対する面積比率%

【0044】使用例および比較使用例

トナー バインダーの評価は二成分現像方式、および一成分現像方式の二通りで行った。

二成分現像方式の評価

実施例 1 ~ 9 の本発明のトナー バインダーおよび比較例

1 ~ 7 のトナー バインダーの各々 88 部にカーボン ブラック (三菱化成 (株) 製 MA 100) 7 部、低分子量ポリプロピレン (三洋化成工業 (株) 製 ビスコール 550P) 3 部、及び荷電調整剤 (保土ヶ谷化学工業 (株) 製スピロンブラック TRH) 2 部を均一混合した後、内温 150°C の二軸押出機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスペーションセパレータで分級し平均粒径 12 μm のトナー a ~ p を得た。

【0045】試験例 1

トナー a ~ p の各々 3 部にフェライトキャリア (パウダーテック (株) 製 F-100) 97 部を均一混合し、市販複写機 ((株) 東芝製 BD-7720) を用いて紙

上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを市販複写機 (シャープ (株) 製 SF 8400A) の定着部を改造して、A4 紙 35 枚/分のスピードで定着テストを行った。画像性は定着後の画像濃度で判定した。テスト結果は表 4 に示した通りである。

【0046】試験例 2

トナー a ~ p のそれぞれをポリエチレン製の瓶に入れ、45°C の恒温水槽に 8 時間保持した後、42 メッシュのふるいに移し、ホソカワミクロン (株) 製パウダーテスターを用いて 10 秒間振とうし、ふるいのうえに残ったトナーの重量 % を測定し、耐熱保存性のテストとした。数字の小さいもの程、耐熱保存性が良い。35% 以下であると問題なく使用できるレベルである。結果を表 4 に示す。

【0047】

【表4】

トナー バインダー	MFT (°C)	HOT (°C)	画像性	耐熱保存性
* 1	* 2	* 3		(%)

実	a	TB-1	130	230	○	28
	b	TB-2	130	225	○	28
施	c	TB-3	133	225	○	30
	d	TB-4	125	220	○	27
例	e	TB-5	132	215	○	25
	f	TB-6	133	215	○	26
	g	TB-7	125	210	○	28
	h	TB-8	130	225	○	28
	i	TB-9	130	220	○	27
<hr/>						
比	j	TB-10	130	170	○	29
	k	TB-11	142	220	○	28
較	l	TB-12	135	185	×	25
	m	TB-13	130	195	○	30
	n	TB-14	140	210	○	27
例	o	TB-15	125	185	○	30
	p	TB-16	130	190	○	28
<hr/>						

* 1 画像濃度 1. 2 の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機（摩擦部＝紙）により 5 回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が 70 % 以上残存していたコピーを得た時のヒートロール温度。

* 2 トナーがホットオフセットした時のヒートロール温度

* 3 ○：画像濃度 (I. D.) \geq 1. 3 、×： (I. D.) \leq 1. 0

【0048】二成分現像方式での評価において、本発明のバインダーを使用したトナー a～i はいずれも比較バインダーを使用したトナー j～p に比べ、耐熱保存性、画像性を損なうことなく、低温定着性、耐ホットオフセット性、のバランスに優れる。

【0049】一成分現像方式の評価

実施例 1～9 の本発明のトナー・バインダーおよび比較例 1～7 のトナー・バインダーの各々 48.8 部に磁性粉（戸田工業（株）製 EPT-1000）48.8 部、低分子量ポリプロピレン（三洋化成工業（株）製 ハイマー TP-32）2 部、及び荷電調整剤（保土ヶ谷化学工業（株）製 T-77）0.4 部を均一混合した後、内温 130°C の二軸押出機で混練、冷却物をジェットミルで微粉碎し、ディスパージョンセパレータで分級し平

均粒径 8 μ m のトナー A～P を得た。

【0050】試験例 3

トナー A～P を市販レーザービームプリンタ（キヤノン（株）製 LB P-210）を用いて紙上にトナー像を転写し、転写された紙上のトナーを前記記載の試験例 1 と同じ方法で定着テストおよび画像性の評価を行った。テスト結果は表 5 に示した通りである。

【0051】試験例 4

トナー A～P を試験例 2 と同じ方法で、耐熱保存性のテストとした。35 % 以下であると問題なく使用できるレベルである。結果を表 5 に示す。

【0052】

【表 5】

トナー	トナー	MFT バインダー	HOT (°C)	画像性 * 1	耐熱 保存性 * 2	* 3	
						* 3	
						(%)	
実	A	TB-1	128	220	○	27	
	B	TB-2	128	210	○	28	
施	C	TB-3	130	215	○	31	
	D	TB-4	125	210	○	28	
例	E	TB-5	130	205	○	26	
	F	TB-6	130	205	○	27	
	G	TB-7	125	205	○	29	
	H	TB-8	128	215	○	29	

	I	TB-9	128	210	O	28
比	J	TB-10	128	160	O	30
	K	TB-11	138	215	O	28
較	L	TB-12	132	180	X	26
	M	TB-13	128	190	O	32
例	N	TB-14	138	210	O	27
	O	TB-15	125	170	O	30
	P	TB-16	128	180	O	29

* 1 画像濃度 1, 2 の黒ベタ部を学振式堅牢度試験機（摩擦部＝紙）により 2 回の往復回数で摩擦し、摩擦後のベタ部の画像濃度が 70% 以上残存していたコピーを得た時のヒートロール温度。

* 2 トナーがホットオフセットした時のヒートロール温度

* 3 O : 画像濃度 (I, D.) \geq 1, 3 , X : (I, D.) \leq 1, 0

【0053】一成分現像方式での評価において、本発明のバインダーを使用したトナー A～I はいずれも比較バインダーを使用したトナー J～P に比べ、耐熱保存性、画像性を損なうことなく、低温定着性、耐ホットオフセット性のバランスに優れる。

【0054】

【発明の効果】上記の様に本発明のトナーバインダーは、従来と異なった架橋構造を有する架橋樹脂を添加することで、トナー化の混練工程での架橋部分の分子切断が抑制され、トナーは従来より高溶融弾性となり、結果として、耐熱保存性、画像性、低温定着性を維持し耐ホットオフセット性のすぐれたトナーが得られる。